

(Translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of
the following application as filed with this Office.

Date of Application:	April 21, 2003
Application Number:	Japanese Patent Applica tion
	No. 2003-116057
Applicant(s):	Sharp Kabushiki Kaisha

February 17, 2004

Commissioner, Patent Office
Yasuo IMAI (seal)

Certificate No. 2004-3010189



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 6 0 5 7
Application Number:

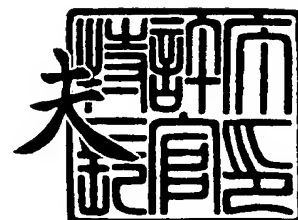
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 6 0 5 7]

出 願 人 シャープ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03J01236

【提出日】 平成15年 4月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 トナーの製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 川瀬 徳隆

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091096

【弁理士】

【氏名又は名称】 平木 祐輔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0208702

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸性解離基を有する合成樹脂と着色剤とを必須成分とする混合物を、水溶液中に乳化させて前記着色剤が含有された前記合成樹脂粒子を生成する工程と、所望により更に生成した樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させる工程の後、前記合成樹脂粒子を分離し、洗浄し、乾燥する工程を含むトナーの製造方法において、導電率 $20 \mu S/cm$ 以下の水に二酸化炭素が溶解した洗浄水でトナー粒子の洗浄を行う工程を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 2】 前記酸性解離基を有する合成樹脂が、ポリエステル系から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 3】 前記酸性解離基を有する合成樹脂の解離基として、カルボキシル基を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、電子写真法等による画像形成に用いられる静電潜像現像用トナーの製造方法に関する。更に詳しくは、酸性解離基を有する合成樹脂と、着色剤とを少なくとも含有する混合物を、合成樹脂の酸性解離基をアミンやアルカリで中和し水分散可能にして、混合・攪拌し、水溶液中に乳化させ、前記着色剤が含有された合成樹脂粒子を生成、所望により更に生成した樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させた後、前記樹脂粒子を洗浄する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

静電荷像現像剤には、トナー粒子及びキャリア粒子を含有している二成分系現像剤と磁性トナー粒子又は非磁性トナー粒子を含有する一成分系現像剤が知られている。現像剤のトナー粒子の製造方法としては、乾式法と湿式法に大きく分けられ、乾式法としては、結着用樹脂と着色剤等を混練し粉碎・分級する粉碎法、

湿式法としては、結着用樹脂重合時に着色剤等を包含させてトナーを得る重合法、乳化重合により樹脂分散液を調製して、一方、溶剤に着色剤等を分散させた着色剤分散液を調製してこれらを混合して凝集粒子を形成した後、加熱することにより融合しトナーを得る乳化重合凝集法、下記特許文献1などに記載されている、酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に着色剤を分散混合した後、樹脂の酸基を塩基により中和して着色剤混合物を調製し、これに水を加えて乳化して水媒体中にカプセル化された粒子を生成、乾燥してトナーを得る転相乳化法などが知られている。

【0003】

湿式法で水溶液中でトナー粒子を生成する工程を含む場合には、トナーの造粒に分散剤、乳化剤、凝集剤等の不純物を使用するためにそのままトナーとして使用すると帯電特性にばらつきが生じる、使用環境により帯電量の差が大きくなる。またこれらの不純物を洗浄除去する場合も時間を費やし、洗浄水量が多くなってしまうという問題を抱えている。

【0004】

【特許文献1】

特許第3063269号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述した湿式法の中でも合成樹脂が酸性解離基を含んでおり中和により水分散可能な樹脂で、これと着色剤とを必須成分とする混合物を、攪拌し、塩基性中和剤を用いて合成樹脂酸性解離基を中和し水溶液中に乳化させて前記着色剤が含有された合成樹脂粒子を生成、所望により更に凝集剤を使用して凝集樹脂粒子を生成させた後、前記樹脂粒子を分離し、酸により粒子表面の中和された酸性解離基を元の官能基に戻す逆中和処理を行い、洗浄し、乾燥する過程を含む湿式法を用いてトナーを製造する場合、塩基性中和剤、凝集剤、酸等のイオン性化合物が混入しており、その後の洗浄に用いる水量も膨大なものになる。これら不純物は樹脂粒子をトナーとして観たときに水分の吸着源になり環境変化時、帯電不安定の原因となる。

【0006】

そのため樹脂粒子生成プロセスにおいてはこれらのイオン性化合物はできるだけ洗浄除去しやすいもの又はできるだけ混入しないような方法をとることが望まれる。

【0007】

本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、酸性解離基を有する合成樹脂と着色剤とを必須成分とする混合物を、水溶液中に乳化させて前記着色剤が含有された前記合成樹脂粒子を生成、所望により更に生成した樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させた後、前記合成樹脂粒子を分離し、洗浄し、乾燥する工程を含むトナーの製造方法において、乳化や凝集に用いたイオン性化合物を効率的に除去する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究した結果、特定の洗浄水で合成樹脂粒子を洗浄することにより、上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。

【0009】

即ち、本発明は、トナーの製造方法の発明であり、酸性解離基を有する合成樹脂と着色剤とを必須成分とする混合物を、水溶液中に乳化させて前記着色剤が含有された前記合成樹脂粒子を生成する工程と、所望により更に生成した樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させる工程の後、前記合成樹脂粒子を分離し、洗浄し、乾燥する工程を含むトナーの製造方法において、導電率 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水に二酸化炭素が溶解した洗浄水でトナー粒子の洗浄を行う工程を含むことを特徴とする。

【0010】

ここで、前記酸性解離基を有する合成樹脂が、ポリエステル系から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。

又、前記酸性解離基を有する合成樹脂の解離基として、カルボキシル基を含むことが好ましい。

【0011】

例えばカルボキシル基のような酸性解離基を有する合成樹脂と着色剤とを必須成分とする混合物を、乳化するために酸性解離基の中和剤としてアンモニア水で処理してから水溶液中に乳化して前記着色剤が含有された前記合成樹脂粒子を生成し、所望により更に生成した樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させてこれをもとにトナー粒子を調製する場合、帯電安定性を考慮すると中和された酸性解離基を「酸」で逆中和して元の酸性解離基に戻すのが好ましく、また過剰に含まれる中和剤のアンモニアを「水」で洗浄除去する必要がある。「酸」及び「水」として二酸化炭素を溶解した水を使用した場合を考えると、これは弱酸性であり、アンモニウム塩または金属塩の状態で存在している酸性解離基を元の酸性解離基に戻す作用がある。また二酸化炭素を溶解した水なので、過剰に加えてしまっても例えば脱ガスすれば水に戻るので不純物として残ることはなく、帯電量が均一なトナーを製造することが可能になる。

【0012】

また、トナー粒子洗浄水として用いる二酸化炭素を溶解した水は弱酸性であり、細菌類の増殖を防止できる。又、洗浄後の水を循環して再使用でき、洗浄水の交換回数を減らせて水の総使用量を減少できる。

【0013】

上記の説明では、乳化剤（中和剤）としてアンモニア水という脱ガスで除去できる究極の組み合わせで述べているが、他の塩基性中和剤、凝集剤を使用した場合でも二酸化炭素を溶解した水による洗浄の効果は中和された状態の酸性解離基を塩酸などの酸を用いて逆中和処理して水のみで洗浄する場合よりも洗浄水量は少なく済み効果がある。

【0014】

また、本発明は、酸性解離基を有する合成樹脂としてポリエステル系の樹脂を少なくとも含む樹脂を用いることにより、粉体流動性及び定着性等のバランスが良いトナーを容易に得ることができ、カラートナーにも適用可能であるトナーを得ることができ、重合開始剤や未反応モノマーなどの混入も無い洗浄工程も比較的簡略可能なトナーの製造方法を提供することができる。

【0015】

また、本発明は、カルボキシル基を含む合成樹脂を用いることにより、中和されやすく、樹脂の親水性が高くなり、樹脂と着色剤等との混合物が容易に乳化され、また元の官能基への逆中和がされやすいためイオン性不純物の混入も最小限に抑えることが可能なトナーの製造方法を提供することができる。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の酸性解離基を有する合成樹脂と着色剤とを必須成分とする混合物を、水溶液中に乳化させて前記着色剤が含有された前記合成樹脂粒子を生成、又は更に生成した樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させる乳化方法としては、①加熱溶解して得る工程と該工程により得られた前記混合物を、そのまま若しくは混合物を有機溶媒に溶解又は分散した後に水溶液中に乳化させ、前記着色剤が内包された合成樹脂の粒子を生成する工程とを有する方法、②合成樹脂を溶解可能な有機溶剤に溶解して前記混合物を得る工程と該工程により得られた前記混合物を、水溶液中に乳化させ、前記着色剤が内包された合成樹脂の粒子を生成する工程とを有する方法のいずれか1つが採られる。その場合、使用することができる有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できる。溶剤としては、1種を単独で用いる様にしても良いし、異なる2種以上を用いても良い。

【 0 0 1 7 】

なお、有機溶剤を使用しないで合成樹脂を主体とした固形分の熔融体と中和剤を用い水溶液中で中和して乳化する場合はこの限りではない。

【 0 0 1 8 】

また、有機溶剤は、乳化時の乳化のしやすさ、得られる粒子の形態（状態）、及び粒度分布の良好性という観点から、樹脂を溶解する有機溶剤、若しくはこれと、当該溶剤より、親水性の高い、表面張力低減性の有機溶剤との混合物が使用することもできる。

【 0 0 1 9 】

有機溶剤としては、合成樹脂を溶解するものであれば使用できる。好ましくは、容易に脱溶剤され得る、例えばメチルエチルケトン又は酢酸エチルなどの、いわゆる低沸点溶剤の使用が適切である。有機溶剤の具体例としては、例えばアセ

トン、ブタノール、イソプロピルアルコール、ヘキサンジオール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ブチルセロソルブ等の水溶性、若しくは親水性の高い、表面張力低減性有機溶媒が好ましく挙げられる。また、有機溶剤として、二種以上の溶剤の混合使用も可能である。

【0020】

まず、本発明で用いる結着樹脂である合成樹脂とは中和により自己水分散性樹脂になりうる樹脂も含むものである。自己水分散性樹脂は、酸性あるいは塩基性の親水性の解離基を分子鎖中に有する樹脂であり、解離基が酸性なら中和剤は塩基を、解離基が塩基性なら中和剤は酸を用いて中和することで、解離基が塩を形成して親水性が向上して自己水分散性となる。

【0021】

中和により、向上した親水性の程度は、該樹脂自体が水に分散できる程度でなければならない。こうして得られた自己水分散性の樹脂は、水溶液と混合することで、乳化が起こり、水溶液中で粒子を生成することができる。

【0022】

例えば、自己水分散性のポリエステル系樹脂は、水溶液中では樹脂粒子表面に親水性の解離基を出し、疎水性部分を包み込むような形をとり、粒子が安定になるようにしている。

【0023】

該親水性の解離基は、樹脂中の解離基を中和剤で中和し、形成した場合でも、樹脂として初めから中和された塩構造を保持している場合でも効果は同じである。

【0024】

本発明のように酸性解離基を有する合成樹脂の場合には、中和剤は、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン等が挙げられる。これらの中和剤で樹脂中の親水性解離基を適切量中和させる。

【0025】

自己水分散性の樹脂の親水性は、樹脂中の親水性解離基の量及びその中和率により調整でき、これにより分散したときの粒子の大きさも決まってくる。

【0026】

合成樹脂が、樹脂中に有する親水性の酸性解離基の量としては、特に限定はしないが、樹脂固形分 100 g あたり 10 mg 当量から 1000 mg 当量である。

【0027】

更に、合成樹脂が、自己水分散性を発現するために必要な、中和された酸性解離基の量は、樹脂の分子構造、分子量などにより樹脂そのものの親水性が異なり、それぞれ異なるものであるが、通常樹脂固形分 100 g に対して 1 mg 当量から 500 mg 当量である。

【0028】

自己水分散性樹脂のガラス転移温度としては、30～100℃、また該樹脂の重量平均分子量としては5,000～500,000を有するものを用いることが好ましい。

【0029】

本発明のトナー粒子には、公知の着色剤を用いることができるが、これまでに、トナー用材料として用いられているような染料や顔料であれば、限定はなく、例えば以下に示されるような有機、もしくは、無機の染料や顔料が使用可能である。

【0030】

すなわち、黒色の着色剤としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリン・ブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイト等が挙げられる。

【0031】

黄色の着色剤としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー

93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等の化合物が挙げられる。

【0032】

橙色の着色剤としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43等の化合物が挙げられる。

【0033】

赤色の着色剤としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等の化合物が挙げられる。

【0034】

紫色の着色剤としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等の化合物が挙げられる。

【0035】

青色の着色剤としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブル

ーBC、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60等の化合物が挙げられる。

【0036】

緑色の着色剤としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピクメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG、C. I. ピグメントグリーン7等の化合物が挙げられる。

【0037】

白色の着色剤としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等の化合物が挙げられる。

【0038】

結着樹脂である酸性解離基を有する合成樹脂の具体例としては、例えばポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーアクリル系樹脂等が好ましく例示される。この中で、トナーとしての粉体流動性、定着性等のバランスが比較的容易に得られ易いポリエステル系樹脂が好適である。またポリエステル樹脂とスチレンーアクリル共重合体両者の利点を活かして両者をグラフト化した樹脂を用いてもよい。ポリエステル樹脂を使用する事で、シャープメルト性を生かした低温定着化が可能で、透明性、二次色再現性も優れるため、カラートナーにも適している。

【0039】

次に、ポリエステル系樹脂を例にとり、詳細に説明する。

本発明でのポリエステル系合成樹脂とは、例えば中和により自己水分散性となりうるポリエステル系樹脂がある。これは樹脂分子内に存在する、中和で親水性が増加しうる解離基の働きにより、乳化剤や分散安定剤を実質的に用いることなく、水溶液中で安定な粒子を形成することが可能なポリエステル系樹脂である。

【0040】

自己水分散性ポリエステル樹脂、すなわち、中和することにより自己水分散性樹脂となりうるポリエステル樹脂も、既知の合成方法で合成、使用できる。例えば、親水性基として、カルボキシル基を有する自己水分散性樹脂となりうるポリ

エステル樹脂は通常の重縮合反応により合成される。

【 0 0 4 1 】

すなわち、溶剤の存在下、もしくは非存在下において、原料の多塩基酸と多価アルコールを触媒の存在下に脱水縮合する。多塩基酸の一部は、該メチルエステル化物を使用して、脱メタノール重縮合してもよい。

【 0 0 4 2 】

使用する多塩基酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、琥珀酸、アルケニル無水琥珀酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類、が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

また、使用する多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコール類、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール A などの脂環式多価アルコール類、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物などの芳香族系ジオール類が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

ポリエステル原料である、多塩基酸と、多価アルコールの配合比と反応率によって、例えば末端のカルボキシル基の含有量を制御することができる。あるいは、無水トリメリット酸の使用によっても、主鎖中にカルボキシル基を容易に導入できる。

【 0 0 4 5 】

重縮合反応は、酸価と、軟化点が所定の値となったところで終了し、目的とする、自己水分散性となりうるポリエステル樹脂を得ることができる。

【 0 0 4 6 】

以上、ポリエステル系樹脂について説明したが、これ以外の樹脂においても、ポリエステル系樹脂の代わりに、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂等が使用できる。

【0047】

当該樹脂がウレタン系樹脂である場合には、例えばジメチロールプロピオン酸、N-メチルジエタノールアミン等の酸性基又は塩基性基含有のジオールを、ポリエチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール等の各種のポリオール成分の一部として、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートと付加重合させる等、公知の手法で酸性基含有ウレタン系樹脂が得られる。

【0048】

当該樹脂がエポキシ樹脂の場合には、例えばベースとなるエポキシ樹脂にアジピン酸、無水トリメリット酸等の多価カルボン酸の付加又は付加重合によって、あるいはジブチルアミン、エチレンジアミン等の付加又は付加重合によって、酸性基含有のエポキシ樹脂が得られる。

【0049】

当該樹脂がアクリル系樹脂の場合には、例えば酸性基を含有したアクリル系重合性単量体類と、この親水基を含有した重合性単量体類以外の重合性単量体を、ラジカル開始剤存在下でラジカル重合させて得られるものが使用できる。それを得るための重合反応は、溶液重合でも、懸濁、乳化重合でも適宜利用できる。

【0050】

使用する合成樹脂は、単一の樹脂でも、分子量や単量体組成の異なる複数のものを混合したものでよい。

【0051】

本発明において、乳化に使用される乳化機としては、特に限定されるものではなく、乳化機、分散機として、一般に市販されているものであれば使用することができる。例えば、ウルトラタラックス（IKA社製）、ポリトロンホモジナイザー（キネマティカ社製）、TKオートホモミクサー（特殊機化工業（株）製）、ナショナルクッキングミキサー（松下電器産業（株）製）等のバッチ式乳化機、エバラマイルダー（荏原製作所（株）製）、TKパイプラインホモミクサー、TKホモミックラインフロー、フィルミックス（特殊機化工業（株）製）、コロ

イドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機（株）製）、キャビトロン（ユーロテック社製）、ファインフロアミル（太平洋機工（株）製）等の連続式乳化機、クレアミックス（エムテック社製）、フィルミックス（特殊機化工業（株）製）等のバッチ、又は、連続両用乳化機等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0052】

本発明において、合成樹脂を主体とした固形分の溶融体を形成後と中和剤を用い水溶液中で中和して乳化する場合は混合機で乾式混合した後、熱溶融混練して、均一、かつ、微分散させる。

【0053】

その混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）、スーパーミキサー（川田社製）、メカノミル（岡田精工社製）などのヘンシェルタイプの混合装置、オングミル（ホソカワミクロン社製）、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、コスモシステム（川崎重工業社製）等の装置を挙げることができるがこれらに限定されるわけではない。

【0054】

更に、混練機としては、二軸押出機、三本ロール、ラボブラストミル等の一般的な混練機を用いることができ、TEM-100B（東芝機械製）、PCM-65/87（池貝製）等の1軸、もしくは、2軸のエクストルuder、あるいは、ニーディックス（三井鉱山社製）などのオープンロール方式のものを挙げることができるがこれらに限定されるわけではない。

【0055】

本発明において使用し得る、他の構成成分（添加剤成分）としては、帯電制御剤類や離形剤類などの、各種の助剤類が挙げられ、その使用目的及び使用条件に応じて、適宜、選択して使用することが出来る。また得られたトナーには、シリカ、酸化チタン等の外添剤を加えたり、種々の表面改質を行うことも可能である。

【0056】

また、乳化の工程で着色剤が含有された合成樹脂粒子を生成するのに乳化剤や

分散安定剤が必要であれば使用してもよい

乳化剤としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルオキサイドジスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等の非イオン性界面活性剤が挙げられるがこれらに限定しない。

【0057】

分散安定剤としては、例えば水溶性高分子化合物や難水溶性無機化合物が用いられる。例えば水溶性高分子化合物としてはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースガムが挙げられるがこれらに限定しない。また難水溶性無機化合物としては、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の難水溶性塩類；タルク、珪酸等の無機高分子化合物；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0058】

樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させる際、凝集を促進するために、水溶性金属化合物が好適に使用できる。水溶性金属化合物としては、公知慣用のものが挙げられるが、好ましくは2価以上の金属のハロゲン化物、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などが挙げられるがこれらに限定しない。また、本発明の酸性解離基を有する合成樹脂を使用する理由は負帯電性のトナーを提供することを目的とするためである。その酸性解離基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられる。これらの中でカルボキシル基が酸性基として好ましい。乳化の工程で合成樹脂の酸性解離基をアミンやアルカリなどの塩基で中和し水分散可能にして粒子を得る方法を用いる場合、得られる粒子はアンモニウム塩又は金属塩の状態で存在していることになる。これら塩は粒子をトナーとして観たときに水分の

吸着源になり環境変化時の帯電安定性に欠ける。そこで元の酸性解離基に戻すことが望ましいが、この場合新たに酸（例えば塩酸、硝酸、酢酸等）を加えることになるが、見方を変えれば同時に不純物を添加していることにもなり、その後の洗浄に用いる水量も膨大なものになる。

【 0 0 5 9 】

本発明は、二酸化炭素を溶解した水を洗浄水として使用しており、該洗浄水は同時に酸としての役割もするために余分な酸の添加が削減又は最小限に抑えることができる。酸性解離基の中でもカルボキシル基は弱酸性を示すため H^+ の付加、脱離は弱酸性領域から始まる。二酸化炭素を含む水を逆中和の酸として見た場合、カルボキシル基のアンモニウム塩又は金属塩の状態を元のカルボキシル基に戻す効果がある。

【 0 0 6 0 】

また、二酸化炭素が溶解された水は、放置すると二酸化炭素が拡散して単なる水に戻るため、廃液処理にも配慮する必要はなく、この面でも低コストであり、環境汚染の心配もない。

【 0 0 6 1 】

また、二酸化炭素が溶解した水は水の替わりに洗浄水として使用した場合、粒子洗浄後の水を循環して使用しても細菌類の増殖を防止でき、洗浄水の交換回数を減らせて水の総使用量を減らすことが可能になる。

【 0 0 6 2 】

本発明において用いる導電率 $20 \mu S/cm$ 以下の水を得る方法としては、例えば活性炭法、イオン交換法、蒸留法、逆浸透法等がある。これらの方法の中から選択又は複数を組み合わせて調製できるが、これらに限定するわけではない。二酸化炭素が溶解した水の二酸化炭素の量は飽和溶解度までのいずれの量でも可能であるが、少なすぎると pH が低く保てないため本発明の効果が不十分になる。二酸化炭素の水への溶解量は水の pH 又は導電率でモニターして管理するのが実用的であるが粒子表面の中和された酸性解離基の逆中和も含んだ過程であるので pH で管理するのが望ましい。pH 値で表すと $25^{\circ}C$ での H_2CO_3 の解離定数は、

$$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.3 \times 10^{-4}$$

なので、pHが3.8～7.0の間で調製する事になる。

【0063】

二酸化炭素を水に溶解する方法としては、バブリングによる方法、隔膜を用いる方法等いずれでも良い。本発明では、二酸化炭素を溶解した水を用いることが重要であり、その調製方法はいかなる方法であっても構わない。ただ、炭酸ナトリウム等の炭酸塩を溶解した水は不純物として陽イオンが含まれてしまい、これらはトナーとして観たときに水分の吸着源になって、環境変化時の帯電安定性に欠けるので不適切である。

【0064】

導電率 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水に二酸化炭素が溶解した水でトナー粒子の洗浄を行う工程は、洗浄槽がバッチ式であっても連続式であっても構わない。また洗浄液の温度は二酸化炭素の水への溶解量が安定していれば構わなく、特に限定はしないが、 10°C 以上 80°C 以下で洗浄するのが好ましい。最終的な洗浄度合いは粒子の洗浄上澄み液が $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで行くと洗浄度合いに拠るトナー帯電量の差が少なく済み好ましい。

【0065】

次に、本発明の製造方法を酸性解離基を有する合成樹脂として、塩基による中和処理で自己水分散性となりうる樹脂を例にとって以下に説明する。

【0066】

まず、第1工程で中和により自己水分散性となりうる樹脂を塩基で中和して得られた自己水分散性樹脂と、樹脂を溶解する有機溶剤と、着色剤と、必要に応じてその他の添加物例えば帯電制御剤、離型剤、分散剤等が均一に混合した混合物を調製する。

【0067】

着色剤等の混合は、分散機等の既知の分散手段により行なう。

有機溶剤を用いて混合物を得る場合、樹脂と有機溶剤とを混合し、分散機等で帯電制御剤、着色剤等を分散させる。

【0068】

有機溶剤を用いず、熔融混練により混合物を得る場合、混合機、混練機を使用して着色剤と、必要に応じてその他の添加物例えば帯電制御剤、離型剤、分散剤等が均一に混合した混合物を調製する。

【0069】

その後得られた混合物を樹脂が溶解する有機溶剤を用いて溶かして使用しても、有機溶剤を用いずそのまま水溶液中に乳化しても良い。

【0070】

樹脂は、次工程で水と混合する前に中和剤で必要量中和する。すでに、合成樹脂の酸性解離基が中和されており、自己水分散性を有している樹脂の場合は、本工程で中和する必要がない。

【0071】

第2工程で、前工程で得られた混合物を乳化させ、着色剤等が内包された自己水分散性の樹脂の粒子を生成する。乳化の液温は10～40℃程度が好ましい。ただし、液温により粒径が変わるので、一定温度に保持する必要がある。ただし有機溶剤を用いず、熔融混練により混合物を得て、これを水溶液中に乳化する場合はこの限りではない。用いる水としては、イオン交換水や蒸留水が好ましい。乳化に当たって必要であれば、水に中和剤（乳化剤）、分散安定剤を添加してもよい。

【0072】

第3工程では、乳化後、生成粒子が分散した水から、この粒子を回収する。この工程で、有機溶剤を用いた場合にはトナー中及び水中から有機溶剤を除去する脱溶剤処理を行なう。次にトナーを構成する自己水分散性樹脂が、酸性解離基を中和されているので、本発明の導電率 $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水に二酸化炭素が溶解した水でトナー粒子の洗浄を行い、元の酸性解離基の状態に戻し且つ不純物を除去するわけである。この処理を行わない場合、空気中の水分の影響を受けやすくなり、トナーの帯電性に欠陥が生じる。最後に、トナーの帯電性に影響を及ぼす不純物類を導電率系などでチェックして、乾燥させて粉体状のトナーを得る。乾燥方法は既知の方法のいずれでもよく、例えば凍結乾燥法、気流式乾燥法等が挙げられる。

【0073】

得られたトナーには、シリカ、酸化チタン等添加剤を加えたり、種々の表面改質を行うことも可能である。上述の処理は必ずしも全て行わなければならないものではなく、場合に応じて取捨選択することができる。

【0074】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより、何ら限定されるものではない。

【0075】

実施例又は比較例におけるトナー評価は、以下のように行った。
洗浄に用いる水はUltra Pure Water System CPW-102 (ADVANTEC製) を用いて水道水から調製した $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水を利用した。二酸化炭素を溶解した水は前記水に二酸化炭素ガスボンベからバブリングにて溶解させて、溶解量は水のpHをモニターすることにより調節した。なお水温は25℃に調整しながら行った。水のpHと導電率はラコムテスター ECPHCN10 (井内盛栄堂製) を用いて測定した。洗浄はポリ塩化ビニル製容器に試料と二酸化炭素を溶解した水を固形分が10重量%になるように入れてタービン型の攪拌翼で300rpmで30min攪拌して行った。洗浄した試料は遠心分離機にて上澄み水と固形分に分けた後、固形分を水に分散して凍結乾燥法で乾燥した。

【0076】

得られたトナーの粒子径、及び、粒子径分布は、コールターマルチサイザー (コールター社製) を用いて測定した。

合成樹脂の酸性解離基量のグラム当量数の電位差滴定は、以下のように行なった。

【0077】

樹脂1gをテトラヒドロフランで溶解して、市販のN/10水酸化カリウム-エタノール溶液 (キシダ化学製) を用いて滴定した。中和に要したN/10水酸化カリウム-エタノール溶液の量より樹脂が有する酸性解離基のグラム当量数が

求められる。

【0 0 7 8】

下述の実施例及び比較例それぞれにつき、得られたトナーを、平均粒子径 $60\ \mu\text{m}$ のフェライトキャリア 97 重量部に対し 3 重量部の割合で混合攪拌して 2 成分の現像剤を調整し、帯電特性の環境安定性を確認した。20℃、50%RH の常温常湿、35℃、80%RH の高温高湿の各環境条件下においてブローオフ法により帯電量測定を行い、常温常湿／高温高湿環境による帯電量比を比較した。なお実施例及び比較例で種々の洗浄水を用いているが全て同じ水源から得たものを使用した。

【0 0 7 9】

(実施例 1)

酸性解離基 0.250 mmol/g のポリエステル樹脂（酸価： 14 mg KOH/g ）170 重量部に、メチルエチルケトン 180 重量部を加え、よく溶解した後に、カーボンブラック 20 重量部、ワックス 10 重量部を添加し、フィルミックス 56 型（特殊機化工業製）に投入し、 40 m/s で 5 分間分散させて、分散終了後、メチルエチルケトンにより、固形分を 50% に調整し、樹脂溶液混合物を得た。この樹脂溶液混合物 200 重量部に、1 規定アンモニア水 50 重量部を加え、ホモジナイザーの回転数を 3000 RPM に設定し、脱イオン水 100 部を滴下して、乳化、粒子生成させた。次いで、減圧蒸留により、メチルエチルケトンを除去し、二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を 10 L 用いて洗浄し、遠心分離機で固形分を回収した後、乾燥して、疎水性シリカを加えて混合し体積平均粒径 $7.0\ \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0 0 8 0】

(実施例 2)

二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を用いて洗浄し上澄みの導電率が $30\ \mu\text{S/cm}$ になった後、遠心分離機で固形分を回収し、乾燥して、疎水性シリカを加えて混合し体積平均粒径 $7.0\ \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0 0 8 1】

(実施例 3)

活性炭濾過とイオン交換樹脂処理をすることによって得た導電率が $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水に二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を 10 L 用いて洗浄する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0082】

(実施例 4)

二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を 5 L 用いて洗浄し、その後、導電率が $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水を 5 L 用いて洗浄する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0083】

(実施例 5)

酸性解離基 $0.250 \text{ mmol}/\text{g}$ のポリエステル樹脂（酸価： $14 \text{ mg KOH}/\text{g}$ ）170 重量部に、メチルエチルケトン 180 重量部を加え、よく溶解した後に、カーボンブラック 20 重量部、ワックス 10 重量部を添加し、フィルミックス 56 型（特殊機化工業製）に投入し、 $40 \text{ m}/\text{s}$ で 5 分間分散させて、分散終了後、メチルエチルケトンにより、固形分を 50% に調整し、樹脂溶液混合物を得た。この樹脂溶液混合物 200 重量部に、1 規定アンモニア水 50 重量部、塩化カルシウム二水和物の 0.15 重量部を加え、ホモジナイザーの回転数を 10,000 RPM に設定し、水 100 部を滴下して、乳化、粒子生成させた。この粒子分散液を、同様の条件で攪拌を続け、水を添加してから 10 分後に攪拌を 3000 RPM に落とし、希釈水として水の 200 部と、1 規定のアンモニア水の 4 部を添加して粒子を凝集させた。

【0084】

次いで、減圧蒸留により、メチルエチルケトンを除去し、二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を 10 L 用いて洗浄し、遠心分離機で固形分を回収した後、乾燥して、疎水性シリカを加えて混合し体積平均粒径 $7.2 \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0085】

(実施例 6)

酸性解離基 0.250 mmol/g のポリエステル樹脂（酸価：14 mg KOH/g）170 重量部に、カーボンブラック 20 重量部、ワックス 10 重量部の割合の原材料をヘンシェルミキサーに投入、10 分間混合した原材料を、三井鉱山（株）製ニーデックス MOS 140-800 で 120℃ 以下で熔融混練分散させ、樹脂混合物を得た。この樹脂混合物 210 重量部にメチルエチルケトン 210 重量部を加え、よく溶解し、固形分を 50% の樹脂溶液混合物を得た。

【0086】

この樹脂溶液混合物 200 重量部に、1 規定アンモニア水 50 重量部を加え、ホモジナイザーの回転数を 3000 RPM に設定し、脱イオン水 100 部を滴下して、乳化、粒子生成させた。次いで、減圧蒸留により、メチルエチルケトン除去し、二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を 10 L 用いて洗浄し、遠心分離機で固形分を回収し、乾燥して、疎水性シリカを加えて混合し体積平均粒径 6.8 μ m、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0087】

（実施例 7）

活性炭濾過とイオン交換樹脂処理をすることによって得た導電率が 20 μ S/cm の水に二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を 10 L 用いて洗浄する以外は実施例 6 と同様にして、体積平均粒径 6.8 μ m、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0088】

（比較例 1）

二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を用いて上澄みの導電率が 100 μ S/cm になるまで洗浄後、遠心分離機で固形分を回収する以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径 7.0 μ m、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【0089】

（比較例 2）

同じ水源で何も精製処理を施していない導電率が 100 μ S/cm の水に二酸化炭素を溶解した pH 4.0 の水を 10 L 用いて洗浄する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径 7.0 μ m、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【 0 0 9 0 】

(比較例 3)

活性炭濾過とイオン交換樹脂処理をすることによって得た導電率が $25 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水に二酸化炭素を溶解した $\text{pH} 4.0$ の水を 10L 用いて洗浄する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【 0 0 9 1 】

(比較例 4)

洗浄の過程で希塩酸を用いて $\text{pH} 4.0$ にして粒子表面のアンモニアを中和・除去した後、導電率が $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水を 10L 用いて洗浄する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【 0 0 9 2 】

(比較例 5)

洗浄の過程で希塩酸を用いて $\text{pH} 2.0$ にして粒子表面のアンモニアを中和・除去した後、導電率が $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水を 10L 用いて洗浄する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【 0 0 9 3 】

(比較例 6)

二酸化炭素を溶解させていない導電率が $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水を 10L 用いて洗浄する以外は実施例 1 と同様にして、体積平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ 、円形度 0.97 のトナー粒子を得た。

【 0 0 9 4 】

【表 1】

サンプル	平均粒子 径 (μm)	用いた水の 導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	用いた水 のpH	洗浄後上澄み 液 導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	常温常温/高 温高温 帯電量 比	実施又は比較した 項目
実施例1	7.0	0.5	4.0	10	1.20	二酸化炭素溶解水 で洗浄
実施例2	7.0	0.5	4.0	30	1.26	洗浄後上澄み液の 導電率差
実施例3	7.0	20.0	4.0	30	1.27	洗浄水導電率の差
実施例4	7.0	0.5	4.0	10	1.27	二酸化炭素溶解水 と水の組合せ
実施例5	7.2	0.5	4.0	10	1.26	粒子生成方法の差
実施例6	6.8	0.5	4.0	10	1.23	
実施例7	6.8	20.0	4.0	30	1.27	
比較例1	7.0	0.5	4.0	100	1.69	洗浄後上澄み液の 導電率差
比較例2	7.0	100	4.0	110	1.71	洗浄水導電率の差
比較例3	7.0	25	4.0	50	1.38	洗浄水導電率の差
比較例4	7.0	0.5	4.0	10	1.26	二酸化炭素溶解水 の代わりに希塩酸 +水で洗浄
比較例5	7.0	0.5	2.0	10	1.26	
比較例6	7.0	0.5	6.0	10	1.84	二酸化炭素溶解 水、希塩酸共に用 いず 水洗浄のみ

【0095】

【発明の効果】

本発明のトナーの製造方法を用いると、洗浄水は二酸化炭素を溶解した水を使用しているので弱酸性であり、アンモニウム塩又は金属塩の状態で存在している酸性解離基を元の酸性解離基に戻す作用がある。樹脂粒子生成に用いた中和剤等の不純物を水単独で洗浄する方法よりも効率よく除去でき、帯電量が均一なトナーを製造することが可能になる。

【 0 0 9 6 】

また、トナー粒子洗浄水として二酸化炭素が溶解した水（弱酸性）を使用しているので、細菌類の増殖を防止でき、洗浄後の水を循環して再使用でき、洗浄水の交換回数を減らせて水の総使用量を減らすことが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸性解離基を有する合成樹脂と着色剤の混合物を混合、攪拌し、水溶液中に乳化させて前記着色剤が含有された合成樹脂粒子を生成させた後、前記樹脂粒子を分離し、洗浄し、乾燥する工程を含むトナーの製造方法において、帯電量が均一なトナーを製造する洗浄方法を提供する。

【解決手段】 酸性解離基を有する合成樹脂と着色剤とを必須成分とする混合物を、水溶液中に乳化させて前記着色剤が含有された前記合成樹脂粒子を生成する工程と、所望により更に生成した樹脂粒子を凝集して凝集樹脂粒子を生成させる工程の後、前記合成樹脂粒子を分離し、洗浄し、乾燥する工程を含むトナーの製造方法において、導電率 $20 \mu S / cm$ 以下の水に二酸化炭素が溶解した洗浄水でトナー粒子の洗浄を行う。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 6 0 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 4 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

氏 名

シャープ株式会社